

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-339850

(43)Date of publication of application : 10.12.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 10-148790

(71)Applicant : NEC MORI ENERGY KK
NEC CORP

(22)Date of filing : 29.05.1998

(72)Inventor : SHIRAKATA MASAHIRO
SATO HAJIME
OTA SATOYUKI
KUMEUCHI YUICHI

(54) LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium-ion secondary battery whose cycle life is excellent.

SOLUTION: This lithium-ion secondary battery has a positive electrode and a negative electrode that doped and dedoped with lithium ions. The battery uses a sulfone compound is added to an electrolyte or at least to a part of an electrolyte, at least one kind selected from lithium cobaltate, lithium manganate, and lithium nickelate is used as a positive active material, an electrolyte containing propylene carbonate, and a carbonaceous material as a negative active material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.05.2002

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection] 2002-10912[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection] 17.06.2002

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-339850

(43)公開日 平成11年(1999)12月10日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

FI

H01M 10/40

H01M 10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平10-148790

(22)出願日 平成10年(1998)5月29日

(71)出願人 395007200

エヌイーシーモリエナジー株式会社

神奈川県横浜市港北区新横浜2丁目5番5号

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 白方 雅人

神奈川県横浜市港北区新横浜2-5-5

日本モリエナジー株式会社内

(74)代理人 弁理士 米澤 明 (外7名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57)【要約】

【課題】 サイクル寿命が良好なリチウムイオン二次電池をえる。

【解決手段】 リチウムイオンをドーブおよび脱ドーブする正極および負極を有するリチウムイオン二次電池において、スルトン化合物を電解液、もしくは電解液の一部に添加し、正極活物質として、コバルト酸リチウム、マンガ酸リチウム、ニッケル酸リチウムから選ばれる少なくとも1種、プロピレンカーボネート含有電解液、負極活物質として黒鉛質の炭素材料を用いた電池。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンをドープおよび脱ドープする正極および負極を有するリチウムイオン二次電池において、スルトン化合物を電解液、もしくは電解液の一部に添加したことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】 スルトン化合物が1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトンの少なくとも一種であることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】 正極活物質として、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウムから選ばれる少なくとも1種を用いたことを特徴とする請求項1または2のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】 電解液としてプロピレンカーボネートを用いたことを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに1項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項5】 負極として黒鉛質の炭素材料を用いたことを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオンをドープおよび脱ドープする負極を有するリチウムイオン二次電池に関するものであり、とくにサイクル寿命が良好なリチウムイオン電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】携帯電話、カムコーダ、ノート型パソコン等の小型の電子機器の普及に伴って、エネルギー密度の高い再充電可能な電池が求められている。とくに、リチウムイオンのドープおよび脱ドープを利用したリチウムイオン電池は動作電圧が高く、エネルギー密度が高く安定した特性が得られるので、小型でエネルギー密度が大きな電池として広く用いられるようになっている。

【0003】リチウムイオン二次電池は、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2) 等のリチウム遷移金属酸化物を含有する合剤をアルミニウム箔に塗布した正極箔と、黒鉛をはじめとする炭素質化合物、金属複合酸化物等を含有する合剤を銅箔等に塗布した負極箔とを、微多孔性合成樹脂製セパレータを介在させて対向させて渦巻状に巻回した発電要素を電池缶に収容してエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートに六フッ化リン酸リチウム等を溶解した電解液を注入して封口することによって製造されている。

【0004】リチウムイオン二次電池では、負極にリチウムあるいはリチウム合金を用いた電池のように充放電の繰り返しによってデンドライト状リチウムが、正極と負極を隔離するセパレータを貫通し正極と接触して内部

(2)

特開平11-339850

2

短絡を引き起こすという問題もなく、長期にわたり繰り返し使用可能であるという特徴を有している。

【0005】しかしながら、リチウムイオン電池の使用形態によっては、負極の炭素質材料と電解液が反応したり、あるいは正極合剤中の遷移金属酸化物が電解液中に溶解する等の現象が起こり、サイクル寿命が低下するという問題があった。例えば、正極活物質としてマンガン酸リチウムを使用したリチウムイオン二次電池の場合には、45℃程度の高温度下で使用すると、電解液中に溶解しサイクル寿命が低下するという現象があった。

【0006】また、有機電解液として知られているプロピレンカーボネートは、支持塩の溶解度が大きく、使用可能な温度範囲が広く、電位窓が大きく優れた電解液であるとともに、融点が低く沸点が高いために、電解液注入時の電解液の取り扱いが容易であるという特徴を有しているが、黒鉛系の炭素質材料を負極に用いたリチウムイオン二次電池にあっては、プロピレンカーボネートが充電時に黒鉛上で電気分解され、電池として機能しなくなるという現象が生じていた。

【0007】活物質の好ましくない溶解や電解液の分解等を防ぐ試みとしては、負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた電池においては、電解液あるいは電解液の一部に溶解や分解を防止する物質を添加することが提案されている。例えば、特開昭63-102173号公報には、電解液中に1, 3-プロパンスルトンを添加することによって、充電時の電池リチウムと電解液との反応により充放電サイクルの特性が低下したり、電着リチウムのデンドライトの析出による短絡を防止する方法が提案されているが、リチウムイオン電池における前記した問題点を特定の物質を電解液としたり、あるいは電解液中に特定の物質を添加して解決することを提案したものはなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、リチウムイオン二次電池において、サイクル寿命を長期化することを課題とするものであり、とくにマンガン酸リチウムを正極に用いた場合の高温度でのサイクル寿命の低下を防止するとともに、プロピレンカーボネートを電解液とした場合の黒鉛表面での電気分解を防止し特性の優れた電池を提供することを課題とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、リチウムイオンをドープおよび脱ドープする正極および負極を有するリチウムイオン二次電池において、スルトンを電解液とするか、もしくは電解液の一部に添加したリチウムイオン二次電池である。スルトン化合物が1, 3-プロパンスルトンまたは1, 4-ブタンスルトンであるリチウムイオン二次電池である。また、正極活物質として、リチウムコバルト酸、リチウムマンガン酸、リチウムニッケル酸から選ばれる少なくとも1種を用いたリチウムイオ

50

3

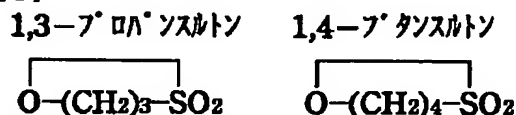
ン二次電池である。電解液としてプロピレンカーボネートを用いたリチウムイオン二次電池である。負極として黒鉛質の炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池である。本発明のように、スルトンをリチウムイオン二次電池の電解液中に添加することによってサイクル寿命等が増加する理由は定かではないが、正極活物質および負極活物質の表面に、イオン導電性の保護皮膜を形成することによって、正極活物質中からのマンガンの溶解を抑制し、また黒鉛表面での電解液の分解を抑制するものと推察される。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のリチウム二次電池の正極としては、リチウムをドーブおよび脱ドーブすることができ、リチウムを含む遷移金属複合酸化物を用いることが好ましい。具体的には、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2) 等のリチウム遷移金属酸化物を挙げることができ、なかでもリチウムマンガン酸を用いる場合には、リチウムマンガン酸からのマンガンの溶解を抑制することができるのでとくに大きな効果が期待できる。また、負極には、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ、黒鉛化炭素繊維等のような黒鉛質炭素材料、黒鉛前駆体炭素等の各種の炭素質物質、遷移金属複合酸化物等を挙げることができる。スルトン化合物としては、以下に示す1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトンを挙げることができる。

【0011】

【化1】



【0012】スルトン化合物の利用形態としては、スルトン化合物を電解液として用いる場合、およびスルトン化合物を電解液に混合する方法が挙げられる。スルトン化合物を電解液として使用する場合には、スルトン化合物に支持電解質として、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 等からなる群から選ばれる少なくとも1種を電解液に溶解することによって調製する。

【0013】また、他の電解液に混合する場合には、スルトン化合物と1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、スルホランなどの有機溶媒の少なくとも1種を混合した混合溶媒に、スルトン化合物を電解液として単独で用いる場合と同様に、支持電解質として、 LiC

(3)

特開平11-339850

4

IO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ などの電解質の少なくとも1種以上溶解することによって調製する。

【0014】スルトン化合物を有機溶媒の混合物としてプロピレンカーボネートに混合して用いる場合には、プロピレンカーボネートの黒鉛表面での分解を防止することができるのでとくに好ましい。

10 【0015】本発明において、スルトン化合物を他の電解液と混合して用いる場合には、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトンの少なくともいずれか一種が電解液の全重量中に0.1~9重量%とすることが好ましく、0.1~5重量%とすることが好ましく、0.1重量%より少なくなると、充放電サイクル特性を向上させる効果が充分に発揮されなくなる。

【0016】本発明の電池の一例を図1に示す。図1は、厚みの薄い角柱状の角型電池1の一部を切り欠いた斜視図である。角型電池は、円筒型電池と同様にセパレータ2を介在させて正極側集電体3に正極活物質を塗布し、負極側集電体4に負極活物質を塗布して巻回して発電要素からなるジェリーロール5を作製して電池缶6内に収容し、電解液を注液し、上部の電極ヘッダ7を電池缶6に溶接することによって電池を密閉し、充電した後に電池として使用される。

【0017】

【実施例】以下に本発明の実施例を示し、本発明を説明する。

実施例1

30 幅が5.5cm、長さ66cmの厚さ20μmのアルミニウム箔の両面にスピネル構造を有するマンガン酸リチウム ($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$) 粉末92重量部、カーボンブラック5重量部、ポリフッ化ビニリデン3重量部からなる混合物を、アルミニウム箔を含む乾燥後の厚みが178μmとなるように塗布して正極とした。負極は、幅が5.75cm、長さ73.5cmの厚さ10μmの銅箔に、黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ（大阪ガス製）94重量部、ポリフッ化ビニリデン6重量部からなる混合物を銅箔を含む乾燥後の厚みが124μmとなるように塗布して乾燥して作製した。正極および負極を微孔性ポリプロピレン膜を介して積層して、渦巻状に巻回して発電要素を作製して電池缶に収容して図1と同様の電池を作製した。電解液として、プロピレンカーボネート5容量部、エチレンカーボネート30容量部、ジエチルカーボネート65容量部からなる混合溶媒に、濃度1.0mol/lとなるように LiPF_6 を溶解して作製した電解液中に1, 3-プロパンスルトンの含有量が3重量%となるように添加して電解液を作製して使用した。

50 【0018】（充電方法）作製したリチウムイオン二次

5

電池を、4.2Vまで定電流で充電し、4.2Vから定電圧充電に切り替えて定電流充電開始からの総充電時間が2.5時間で充電を終了した。

【保存容量試験】充電直後、および20℃で4週間保存後の電池容量を放電終止電圧を3Vとして0.2Cの放電率で放電して電池容量を測定した。

【0019】（サイクル試験）充電後、20℃で1週間保存した電池を、20℃および45℃において1C

（1.6A）の放電率で放電した後に、充電し1Cの放電率で放電を繰り返すサイクル試験を行い、10サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量を、表1において100分率で示した。また、放電容量の変化を図2に示した。図2（A）は、20℃での放電容量の変化を示す図であり、図2（B）は、45℃での放電容量の変化を示す。

【0020】実施例2

	電池容量 (mAh)	
	充電直後	4週間保存後
実施例1	1761	1685
実施例2	1754	1663
比較例1	1702	1634

【0023】実施例3

電解液として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比3:7の比率で混合した混合溶媒に、濃度1.0mol/lとなるようにLiPF₆を添加し、さらに、1,3-プロパンスルホンとその含有量が1重量%となるように添加した電解液を使用した点を除き、実施例1と同様にして作製したリチウムイオン二次電池を、実施例1と同様の条件で60℃で100回の充放電を繰り返した後に、電池から電解液を取り出して電解液中のマンガン濃度をICP発光分光分析装置で測定したところ、マンガン濃度は8ppmであった。

【0024】比較例2

1,3-プロパンスルホンを用いなかった点を除き、実施例2と同様にして電池を作製して充放電試験を行い、電解液中のマンガン濃度を測定したところ、23ppmであった。

【0025】

(4)

特開平11-339850

6

電解液をプロピレンカーボネート10容量部、エチレンカーボネート30容量部、ジエチルカーボネート60容量部からなる混合溶媒に、濃度が1.0mol/lとなるようにLiPF₆を溶解し、さらに1,3-プロパンスルトンを電解液中の含有量が3重量%となるように添加した電解液を使用した点を除き実施例1と同様に電池を作製して同様に特性を評価した。

【0021】比較例1

電解液をエチレンカーボネート30容量部、ジエチルカーボネート70容量部からなる混合溶媒に、支持電解質として濃度が1.0mol/lとなるようにLiPF₆を溶解して作製した電解液を使用した点を除き実施例1と同様に電池を作製して同様に特性を評価した。

【0022】

【表1】

	100サイクル/10サイクル電池容量変化 (%)	
	20℃	45℃
95.3	80.1	
95.0	80.0	
95.2	74.5	

【発明の効果】本発明のリチウムイオン二次電池は、電解液中にスルホン化合物を添加したことによって、高温で保存した後の電池容量の減少率が小さく、また黒鉛を負極とした場合には、プロピレンカーボネートの分解を減少することができ、また正極活物質としてマンガ酸リチウムを用いた場合には、高温での電解液への溶出量が少なくすることができるので、電池容量の低下が小さく、サイクル寿命の長い電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

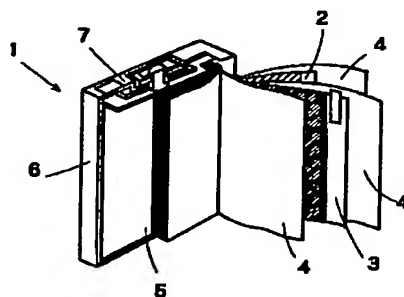
【図1】リチウムイオン電池の一例を説明する一部を切り欠いた斜視図である。

【図2】本発明の実施例および比較例の電池容量の変化を説明する図である。

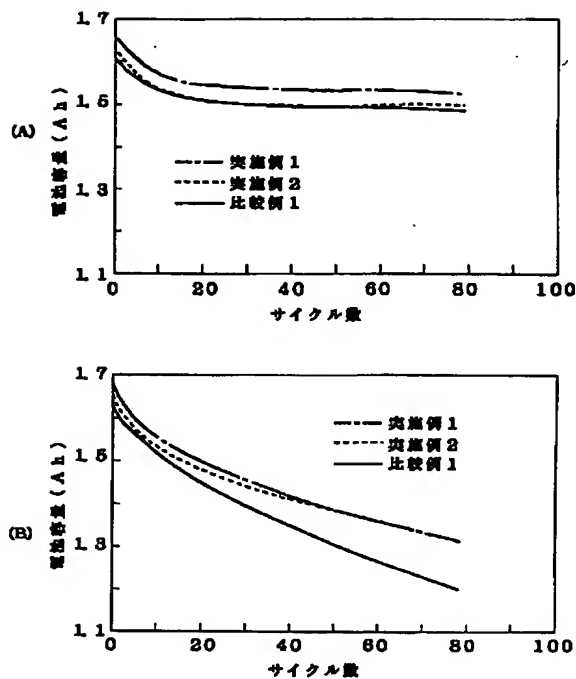
【符号の説明】

1…角型電池、2…セパレータ、3…正極側集電体、4…負極側集電体、5…ジェリーロール、6…電池缶、7…電極ヘッダ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 一
神奈川県横浜市港北区新横浜 2-5-5
日本モリエナジー株式会社内

(72)発明者 太田 智行
東京都港区芝 5-7-1 日本電気株式会
社内
(72)発明者 桑内 友一
東京都港区芝 5-7-1 日本電気株式会
社内